

УДК 541.64.539.2:543.422.25

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОДНООСНОГО ПОРЯДКА В ЛАМЕЛЯРНЫХ СЛОЯХ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР $^2\text{H}^1$

© 1996 г. С. Валис\*, Б. Делош\*, И. Галло\*\*, А. Сколиос\*\*\*

\* Лаборатория физики твердого тела (CNRS-URA D0002), Парижский университет  
91405 Orsay, Франция

\*\* Институт Шарля Садрона (CRM-EAHP, CNRS-ULP)  
6 rue Boussingault, 67083 Страсбург, Франция

\*\*\* Институт физики и химии материалов (CNRS-ULP-EHICS)  
23 rue du Loess, 67037 Страсбург, Франция

Поступила в редакцию 02.02.95 г.

Молекулярная динамика в ламеллярных микродоменах полистирол-полибутадиеновых блок-сополимеров (ПС-ПБ) исследована методом ЯМР-спектроскопии. Введенные в ламеллярный сополимер ПС-ПБ дейтерированные цепи ПБ низкой ММ служат эффективными ЯМР  $^2\text{H}$ -метками. Полученные спектры ЯМР  $^2\text{H}$  отчетливо указывают на значительную анизотропию подвижности дейтерированных цепей. Обнаружено, что сегментальная подвижность является однонаправленной по отношению к нормали слоев ламелей. Такая одномерность в подвижности цепей-меток – прямое следствие одноосного порядка, возникающего в сополимерной матрице, указывающее на некоторую вытянутость цепей ПБ.

### ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что блок-сополимеры способны к образованию микродоменов различного типа, размеры и форма которых определяются молекулярной массой и химическим составом [1, 2]. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, для получения которого привлекались различные экспериментальные методы, такие как SAXS, SANS и электронная микроскопия [3 - 5]. Таким образом, структурные параметры и морфология блок-сополимеров, а также зависимость этих параметров от молекулярной массы и архитектуры охарактеризованы достаточно полно. Однако динамика движения полимерных цепей в таких микросегрегированных системах изучена недостаточно.

Использование метода ЯМР  $^2\text{H}$ -спектроскопии позволяет изучать молекулярную упорядоченность в анизотропных жидкостях, жидких кристаллах и полимерных сетках [6 - 8]. Как показали недавно Валис с сотр. [9] и Дж. Л. Хатчinson с сотр. [10], этот метод может быть эффективно использован для исследования локального упорядочения цепей в блок-сополимерах с микродоменами ламеллярной структуры. Одноосный порядок сегментов полимерных цепей был обнаружен для дейтерированных последовательностей в сополимерах [9], а также доказан косвенными

экспериментами с применением дейтерированных растворителей в качестве ЯМР-меток [10].

В данной работе предложено использовать дейтерированные гомополимерные цепи низкой молекулярной массы в качестве ЯМР-меток для двублочного сополимера.

### МЕТОД ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В основе метода спектроскопии ЯМР  $^2\text{H}$  лежит усреднение во времени ядерных (квадрупольных) взаимодействий, обусловленных связью С-Д, за счет молекулярной подвижности. Типичный спектр ЯМР  $^2\text{H}$  простой жидкости представляет собой единичную узкую полосу, поскольку в этом случае квадрупольные взаимодействия усредняются по времени вследствие быстрого и изотропного молекулярного движения и не дают вклада в спектр [11]. С другой стороны, когда быстрые молекулярные движения анизотропны, ядерные взаимодействия усредняются лишь частично. В случае анизотропного однонаправленного движения вокруг макроскопической оси симметрии такие неусредненные взаимодействия приводят к расщеплению ЯМР-полосы и появлению дублета. В единицах частоты расщепление дублета может быть записано следующим образом [12]:

$$\Delta v = (3/2) v_q |P_2(\cos \Omega)| P_2 [\cos \theta(t)], \quad (1)$$

где  $v_q$  – константа статического квадрупольного взаимодействия (~200 кГц). Значения углов во

<sup>1</sup> Работа представлена на Международном симпозиуме "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

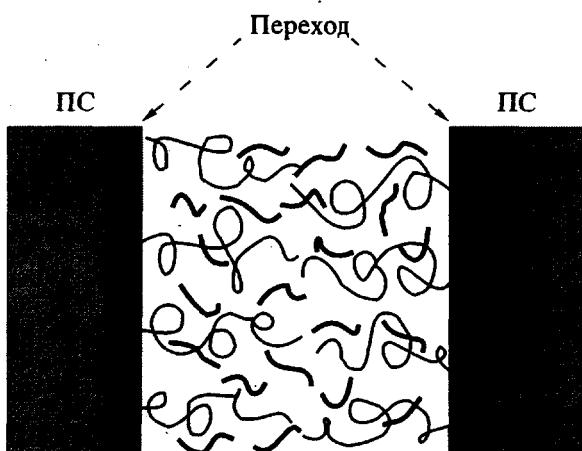


Рис. 1. Схематическое изображение ПБ-слоев с растворенными цепями ДПБ в макроскопическом ориентированном двублочном сополимере ПС-ПБ.

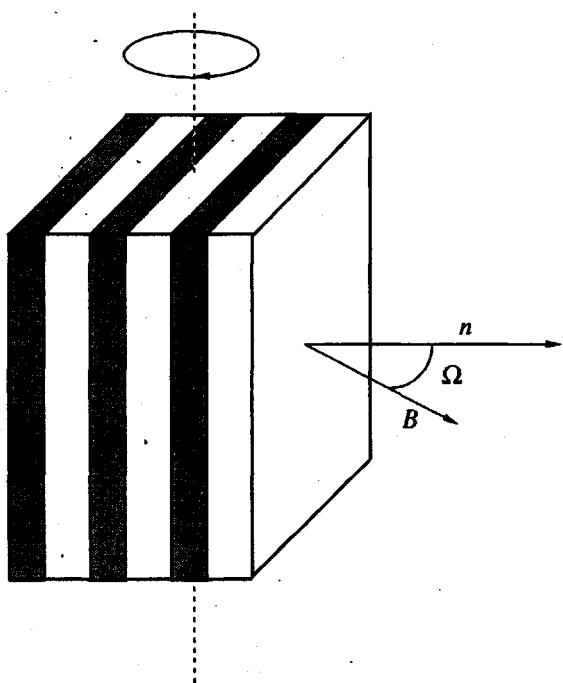


Рис. 2. Схематическое изображение ламелярной структуры двублочного сополимера, помещенного в магнитное поле. Угол  $\Omega$  соответствует углу между направлением магнитного поля и нормалью к ламелярным слоям  $n$ .

втором полиноме Лежандра определяются геометрией и молекулярной динамикой:  $\theta(t)$  и  $\Omega$  – это углы между осью симметрии системы и направлением связи С–Д и магнитным полем  $B$  соответственно. Верхней чертой обозначено усреднение по времени движений более быстрых, чем характеристическое время ЯМР  $^2\text{H} v_q^{-1}$ .  $P_2[\cos \theta(t)]$  является средним ориентационного порядка  $S$  связи С–Д по отношению к оси симметрии. Следовательно, метод ЯМР позволяет следить за молекулярной подвижностью системы при наблюдении за переориентацией отдельных сегментов. Измерения величины расщепления  $\Delta\nu$  позволяют прямо оценивать ориентационный порядок  $S$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двублочный сополимер ПС-ПБ получали анионной полимеризацией в растворе. Молекулярную массу  $M_w = 42000$  ПС-последовательности определяли хроматографически; общую молекулярную массу, равную 84000, – методом протонного ЯМР. Цепи-метки на основе дейтерированного полибутиддиена (ДПБ) с молекулярной массой  $M_w = 4600$  были приготовлены аналогичным образом. Расплав ДПБ с концентрацией 10 мас. % вводили в двублочный сополимер через растворитель двублочного сополимера и гомополимера в бензole. Растворитель удаляли вымораживанием, полученный порошок сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Макроскопическую ориентацию образцов проводили в потоке [9] в вакууме при температурах, превышающих температуру стеклования ПС. Более детальная информация о процессе ориентации будет дана ниже. Согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния, периодичность ламелярной структуры полученных образцов составляет 540 Å и угловое распределение, характеризующее качество ламелярной ориентации, не превышает 2°С. Фазового разделения гомополимерных цепей в ПБ-доменах не обнаружено. Этот факт свидетельствует о гомогенном распределении цепей ПБ в ламелярных слоях. Более того, было показано, что слои, содержащие низкомолекулярный гомополимер (около 20%), набухают немножко асимметрично [13].

Для ЯМР-измерений макроскопически ориентированные образцы, содержащие цепи-метки (рис. 1), вырезали в виде параллелепипедов ( $8 \times 4 \times 1$  мм) и помещали в герметически запаянные в вакууме ампулы (5 мм). Ориентацию исследуемых образцов в магнитном поле определяли как угол  $\Omega$  между магнитным полем  $B$  и направлением оси  $n$ , нормальной к оси ламелей (рис. 2). ЯМР-измерения выполняли при 366 К, т.е. при температуре ниже температуры стеклования ПС, поскольку при комнатной температуре наблюда-

ется уширение ЯМР-сигнала. Для температурного контроля использовали ячейку В-ВТ 1000 фирмы "Bruker".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлен ЯМР-спектр ДПБ цепей-меток в расплаве при 366 К. Спектр представляет собой две полосы (эти полосы не разрешены при комнатной температуре), соответствующие двум различным химическим формам дейтерия в ПБ-цепи. Более интенсивная компонента относится к атомам дейтерия в метиленовых группах (в дальнейшем именуемая  $-CD_2$ -компоненты), а вторая – к дейтерию в этиленовых группах ( $=CD$ -компоненты). Расстояние между этими двумя линиями (44 Гц или 3.38 м. д.) соответствует разнице в величине химического сдвига  $=CD$ - и  $-CD_2$ -компонент.

Спектры цепей-меток, растворенных в слоях ПБ сополимерной матрицы, в значительной степени зависят от угла  $\Omega$ . Хорошо видно, что при разных величинах  $\Omega$  наблюдается заметное различие в ширине, интенсивности и положении спектральной полосы на частотной шкале (рис. 4). При  $\Omega = 55^\circ$  (магический угол) профиль и ширина спектрального сигнала полностью аналогичны полученным для расплава ДПБ (рис. 3), в то время как профиль сигнала при  $\Omega = 0^\circ$  совершенно другой. Очевидно, что по сравнению с  $\Omega = 55^\circ$  при  $\Omega = 0^\circ$  ширина линии больше, а ее интенсивность ниже (амплитуда спектральной полосы при  $\Omega = 0^\circ$  ниже на 30% по сравнению с  $-CD_2$ -компонентой при магическом угле). Более того, при  $\Omega = 0^\circ$  появляется небольшой дублетный сигнал ( $\Delta v = 28$  Гц). Этот дублетный сигнал, по-видимому, следует отнести к квадрупольному расщеплению  $-CD_2$ -компоненты в соответствии с тем, как это было сделано в работе [14]. При  $\Omega = 90^\circ$  появление такого рода дублетного сигнала не наблюдается, но профиль спектральных полос обеих компонент заметно отличается от полученного при  $\Omega = 55^\circ$ .

Вполне очевидно и влияние этого фактора на ширину спектральной полосы. Следует отметить, что положение спектральных полос по частотной шкале также зависит от угла  $\Omega$ . Смещение спектральных полос по частотной шкале в зависимости от угла  $\Omega$  является следствием проявления макроскопической диамагнитной анизотропии, обусловленной специфической ламелярной структурой исследуемых образцов [10, 15].

При  $\Omega = 0^\circ$  следует ожидать появления двух дублетов как следствие расщепления каждой компоненты при магическом угле. В действительности два дублета не разрешены при 13 МГц из-за перекрывания двух расщепленных полос [14]. Это перекрывание является основной причиной того, что при  $\Omega = 0^\circ$  дублет носит ярко

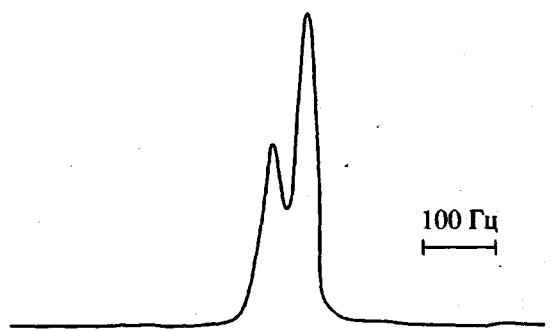


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^2\text{H}$  расплава ДПБ при 366 К (13 МГц).

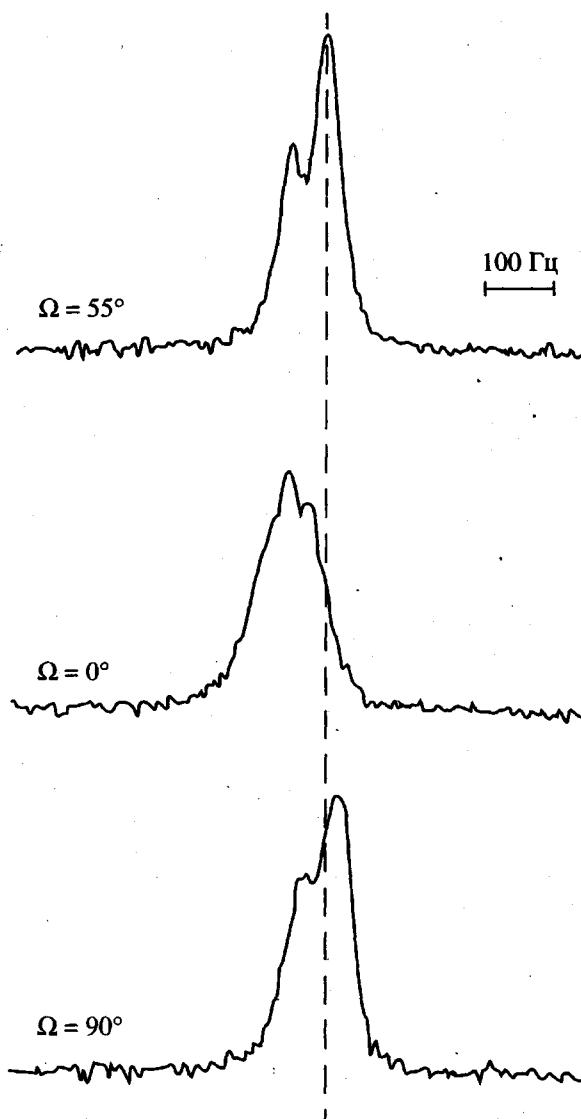


Рис. 4. Спектры ЯМР  $^2\text{H}$  цепей ДПБ, растворенных в ламелярных слоях ПБ двублочного ламелярного сополимера ПС-ПБ в зависимости от угла  $\Omega$ . Спектры приведены с учетом абсолютной интенсивности. Температура измерения 366 К.

выраженный асимметричный характер. Для получения лучшего разрешения ЯМР-измерения, возможно, следует проводить при более сильных магнитных полях.

Наличие дублета, соответствующего гомополимерным цепям ДПБ при  $\Omega = 0^\circ$  (рис. 4), свидетельствует о том, что квадрупольные взаимодействия цепей-меток, растворенных в слоях ПБ, являются частично усредненными по временной ЯМР-шкале. Угловая зависимость  $\Delta v(\Omega)$  воспроизводит изменения  $|P_2(\cos \Omega)|$  [14] и является основной причиной изменений профиля спектральной полосы, показанной на рис. 4. Расщепление полосы при  $\Omega = 0^\circ$  соответствует односторонней переориентации сегментов полимерной цепи по отношению к нормали  $n$  ламелей.

По сравнению с нашими ранними результатами [9] в спектрах, представленных на рис. 4, отсутствуют так называемые крылья. Этот факт (в совокупности с ранее описанным сходством со спектрами расплавов) свидетельствует о том, что ориентационная динамика сегментов цепей-меток является однородной. В физическом смысле это означает, что цепи-метки не проникают в межфазные области между двумя соседними блоками (рис. 1). Такого рода приникновение неизбежно сопровождается появлением спектральных крыльев как прямое следствие более низкой молекулярной подвижности молекулярных меток вблизи стеклообразного ПС-блока. Более подробно эта проблема будет изложена в последующих публикациях.

Ярко выраженный односторонний характер проявления подвижности приводит к относительно малым остаточным квадрупольным взаимодействиям ( $\Delta v = 28$  Гц): согласно уравнению (1), квадрупольное расщепление является непосредственной мерой усредненного ориентационного порядка  $S$ , который может быть оценен в  $\sim 10^{-3}$ . Такая динамика сегментального движения цепей-меток показывает, что ориентационные флуктуации в слоях ПБ являются односторонними относительно  $n$ . Предположение относительно локальной односторонности матрицы находится в хорошем соответствии с данными по конформационной анизотропии, полученными методом малоуглового нейтронного рассеяния [3, 4, 16, 17].

Для количественного описания данного эффекта представляется полезным сопоставить упорядоченность сегментального движения цепей-меток в ПБ-слоях с динамическим поведением аналогичных цепей-меток в одноосном ориентированном ПБ-каучуке с молекулярной массой, приблизительно равной молекулярной массе ПБ в исследуемом сополимере [14]. Интересной задачей является и исследование влияния различного рода растворителей (более или менее селективных) на проявление локальной подвижности

цепей-меток, диспергированных в столь анизотропной ламелярной структуре. Более того, дальнейшие исследования локальной односторонности ламелярной структуры трехблочных сополимеров помогут получить информацию относительно динамического поведения (схожего или различного) двублочных и трехблочных сополимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод ЯМР  $^2\text{H}$  позволяет изучать одностороннее динамическое поведение систем с относительно низкой степенью упорядоченности, например систем на основе микросегрегированных блок-сополимеров. Показано, что короткие гомополимерные дейтерированные цепи, введенны в сополимерную матрицу, являются эффективными ЯМР-метками, их использование позволяет исследовать сегментальный порядок в блок-сополимерах. Исследования сегментальной динамики цепей-меток, растворенных в ламелярных слоях, свидетельствуют об анизотропии подвижности в направлении, нормальному к оси ламелей. Это ориентационное поведение хорошо коррелирует с наличием локального порядка сополимерных цепей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Halperin A., Tirrell M., Lodge T.P. // *Adv. Polym. Sci.* 1992. V. 100. P. 31.
2. Skoulios A. // *Advances in Liquid Crystals* / Ed. by Brown G.H. New York: Acad. Press, 1975. V. 1. P. 169.
3. Hadzioannou G., Picot C., Sloulous A., Ionescu M.L., Mathis A., Duplessix R., Gallot Y., Lingelser J.P. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 263.
4. Hasegawa H., Hashimoto T., Kawai H., Lodge T.P., Amis E.J., Glinka C.J., Han C.C. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 67.
5. Auschra C., Stadler R. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 2171.
6. Charvolin J., Tardieu A. // *Solid State Phys.*, Suppl. 1978. V. 14. P. 209.
7. Deloche B., Beltzung M., Herz J. // *J. Phys. Lett. (France)*. 1982. V. 43. P. 763.
8. Jacobi M.M., Stadler R., Gronski W. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. P. 2884.
9. Valic S., Deloche B., Gallot Y., Skoulios A. // *C.R. Acad. Sci. Ser. II*. 1994. V. 318. P. 1027.
10. Hutchinson J.L., Samulski E.T. // *Polym. Prepr.* 1994. V. 35. P. 602.
11. Abragam A. *The Principles of Nuclear Magnetism*. New York: Oxford Univ. Press, 1961. P. 232.
12. Samulski E.T. // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 177.
13. Wuney K.I., Thomas E.L., Fetter L.J. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. P. 6182.
14. Valic S., Deloche B., Gallot Y., Skoulios A. // *Polym. Commun. (in press)*.
15. Samulski E.T., private communication.

**$^2\text{H}$  NMR Study of the Local Uniaxial Order  
in Deuterium-Probed Block Copolymer Sublayers****S. Valic\*, B. Deloche\*, Y. Gallot\*\*, and A. Skoulios\*\*\****\* Laboratoire de Physique des Solides (CNRS-URA D0002), Université Paris-Sud  
91405 Orsay, France**\*\* Institut Charles Sadron (CRM-EAHP, CNRS-ULP)  
6 rue Boussingault 67083 Strasbourg, France**\*\*\* Institut de Physique et Chimie des Matériaux (CNRS-ULP-EHICS)  
23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France*

**Abstract** – Deuterium NMR spectroscopy ( $^2\text{H}$  NMR) has been applied in studying the molecular dynamics in lamellar microdomains of polystyrene–polybutadiene (PS–PB) diblock copolymer. Perdeuterated polybutadiene homopolymer chains of low molecular weight were incorporated in lamellar PS–PB copolymer matrix and used as NMR probes.  $^2\text{H}$  NMR spectra show clearly a significant motional anisotropy of the probe chains, indicating that the segmental dynamics is uniaxial around the axis normal to the sublayers. This uniaxial order of the probe chains reveals the uniaxiality of the copolymer matrix and shows that the PB chains are slightly elongated.